

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-219749

(P2000-219749A)

(43)公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコト(参考)

C 0 8 J 3/20

C 0 8 J 3/20

Z 4 F 0 7 0

C 0 9 D 11/10

C 0 9 D 11/10

4 J 0 3 7

17/00

17/00

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平11-21777

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(22)出願日

平成11年1月29日(1999.1.29)

(72)発明者 安井 健悟

茨城県鹿島郡波崎町柳川2710

(72)発明者 関 義勝

茨城県鹿島郡波崎町柳川3010

(72)発明者 田中 正夫

千葉県佐原市佐原3556-16

(74)代理人 100088764

弁理士・高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性顔料分散体、ならびに水性記録液

(57)【要約】

【課題】 分散安定性、分散液粘度等の全ての面で十分満足できる水性顔料分散体とそれを含有する水性記録液を提供する。

【解決手段】 少なくとも顔料およびアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、該アニオン性基含有有機高分子化合物として溶解パラメータが9.0～10.0であるアニオン性基含有有機高分子化合物を用いることを特徴とする水性顔料分散体。同水性顔料分散体を含有することを特徴とする水性記録液。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも顔料およびアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、該アニオン性基含有有機高分子化合物として溶解パラメータが9.0～10.0であるアニオン性基含有有機高分子化合物を用いることを特徴とする水性顔料分散体。

【請求項 2】 アニオン性基含有有機高分子化合物が、少なくともアクリル酸およびメタクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルからなる群から選ばれる1以上の化合物を構成要素として含有するアニオン性基含有有機高分子化合物である請求項1記載の水性顔料分散体。

【請求項 3】 アニオン性基含有有機高分子化合物が、少なくともアクリル酸およびメタクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルからなる群から選ばれる1以上の化合物とスチレンとを構成要素として含有するアニオン性基含有有機高分子化合物である請求項1記載の水性顔料分散体。

【請求項 4】 顔料がアニオン性基含有有機高分子化合物によって被覆されている請求項1～3記載の水性顔料分散体。

【請求項 5】 請求項1～4記載の水性顔料分散体を含有することを特徴とする水性記録液。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性顔料分散体とその製造方法、ならびに該顔料分散体を用いた水性記録液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、サインペン、水性マーカー等の筆記具や、インクジェットプリンターのインクには、色材として染料が用いられてきた。染料を用いた記録液は着色力や鮮明性で優れているが、耐光性や耐水性等に問題を有していた。

【0003】 耐光性及び耐水性の問題を解決するため、近年、上述した用途分野において色材の染料から顔料への転換が活発に検討されている。当該分野、特にインクジェット用インクの分野において顔料を色材として使用するには、固一液二相系である顔料分散体における非常に高いレベルの分散性および分散安定性が必要とされている。かかる高度の分散性および分散安定性を達成するための手段として、特開平9-151342号公報に顔料をアニオン性基含有有機高分子化合物で被覆したマイクロカプセル化顔料分散体が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記公報に記載のマイクロカプセル化顔料分散体も、特に黄色および赤色系顔料に関しては分散到達レベル、分散安定性、分散液粘度等の全ての面で十分満足できるものではなかった。

【0005】

2

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、少なくとも顔料およびアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、該アニオン性基含有有機高分子化合物として溶解パラメータが特定範囲にあるアニオン性基含有有機高分子化合物を用いることを特徴とする水性顔料分散体が、かかる諸要求を満足させることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の水性顔料分散体は、少なくとも顔料およびアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、該アニオン性基含有有機高分子化合物として溶解パラメータが9.0～10.0であるアニオン性基含有有機高分子化合物を用いることを特徴とする。

【0007】 溶解パラメータが9.0～10.0であるアニオン性基含有有機高分子化合物自体は、公知慣用の膨大なバラエティのある有機高分子化合物の極一部として知られている。

【0008】 溶解パラメータは、有機高分子化合物の極性の一つの指標であり、前記有機高分子化合物が(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の場合には、その構成モノマー個々のホモポリマーに固有なS_p値とそれら構成モノマーの使用割合(共重合割合)により計算することが出来る。

【0009】 本発明の水性顔料分散体で使用する、前記特定溶解パラメータ範囲のアニオン性基含有有機高分子化合物はアニオン性基を有していれば特に限定されるものではなく、例えばカルボキシル基、スルホン基、ホスホ基、チオカルボキシル基等を含有するアニオン性基含有モノマーとこれらアニオン性基含有モノマーと共重合し得るその他のモノマーを共重合させて得られるアニオン性基含有有機高分子化合物が上げられるが、原料モノマーの入手のしやすさ、価格等を考慮すると、カルボキシル基またはスルホン基を含有するアニオン性基含有有機高分子化合物が好ましく、電気的中性状態とアニオン状態の共存範囲を広く制御できる点でカルボキシル基を含有するアニオン性基含有有機高分子化合物が特に好ましい。

【0010】 本発明の水性顔料分散体で使用する前記特定溶解パラメータ範囲のアニオン性基含有有機高分子化合物としては、例えば、架橋部分を有していてもよい、アニオン性基を有する有機高分子化合物がある。

【0011】 代表的には、架橋部分を有するアニオン性基を有するアクリル酸エステル系重合体、架橋部分を有さないアニオン性基を有するアクリル酸エステル系重合体架橋部分を有するアニオン性基を有するメタアクリル酸エステル系重合体、架橋部分を有さないアニオン性基を有するメタアクリル酸エステル系重合体がある。本発明においては、アクリル酸エステルとメタクリル酸エス

50

(3)

3

テルとの両方を包含して(メタ)アクリル酸エステルと呼ぶものとする。また(メタ)アクリル酸エステル系重合体とは、(メタ)アクリル酸エステルを主成分として重合した重合体を意味する。

【0012】最適なアニオン性基含有有機高分子化合物は、アニオン性基がカルボキシル基およびカルボキシラート基の両方を含有するアニオン性基含有有機高分子化合物である。

【0013】カルボキシル基を含有するモノマーの例としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、4-ビニル安息香酸等の不飽和カルボン酸類；コハク酸ビニル、マレイン酸アリル、テレフタル酸ビニル、トリメリット酸アリル等の多塩基酸不飽和エステル類が挙げられる。またスルホン酸基を含有するモノマーの例としてはアクリル酸2-スルホエチル、メタクリル酸4-スルホフェニル等の不飽和カルボン酸スルホ置換アルキルまたはアリールエステル類；スルホコハク酸ビニル等のスルホカルボン酸不飽和エステル類；スチレン-4-スルホン酸等のスルホスチレン類を挙げることができる。

【0014】アニオン性基含有モノマーと共に重合し得るその他のモノマーの例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2, 3-エポキシプロピル、アクリル酸2, 3-エポキシシクロヘキシル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2, 3-エポキシプロピル、メタクリル酸2, 3-エポキシブチル、メタクリル酸2, 3-エポキシシクロヘキシル、メタクリル酸ビニル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸エチル、イタコン酸ベンジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-アミノプロピル、アクリル酸3-アミノプロピル、アクリル酸2-(メチルアミノ)エチル、アクリル酸2-(エチルアミノ)エチル、アクリル酸2-(エチルアミノ)

4

プロピル、アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸3-(ジメチルアミノ)プロピル、等の不飽和脂肪酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジエチルアクリルアミド、N-(2-アミノエチル)アクリルアミド、N-(2-アミノプロピル)アクリルアミド、N-(3-アミノプロピル)アクリルアミド、N-[2-(メチルアミノ)エチル]アクリルアミド、N-[2-(メチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、N-[3-(メチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、N-[2-(ジメチルアミノ)エチル]アクリルアミド、N-[2-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-ジエチルメタクリルアミド、N-ジプロピルメタクリルアミド、N-(2-アミノエチル)メタクリルアミド、N-(2-アミノプロピル)メタクリルアミド、N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド、N-[2-(メチルアミノ)エチル]メタクリルアミド、N-[2-(メチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N-[3-(メチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N-[2-(ジメチルアミノ)エチル]メタクリルアミド、N-[2-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、マレアミド、N, N-ジメチルマレアミド、スマラミド、N, N-ジメチルスマラミド、等の不飽和脂肪酸アミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、等の不飽和ニトリル類；酢酸ビニル、プロピオニ酸ビニル、ブタン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、オクタデカン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸アリル、プロピオニ酸アリル、ヘキサン酸アリル、デカニ酸アリル、等のカルボン酸不飽和エステル類；エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-ポリオキシエチレン-2-(4-ノニルフェノキシ)メチルエチルアリルエーテル等の不飽和エーテル類；スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、m-メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -t-ブチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-クロロスチレン、等スチレン類；エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、ビニルシクロヘキサン、4-ビニルシクロヘキセン、等の不飽和炭化水素類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、3-クロロプロピレン、等の不飽和ハログン化炭化水素類；4-ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、等のビニル置換複素環化合物類；上記例示モノマー中のカルボキシル基、水酸基、アミノ基等活性水素を有

(4)

5

する置換基を含有するモノマーとエチレンオキシド、ブロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等、エポキシド類との反応生成物；上記例示モノマー中の水酸基、アミノ基等を有する置換基を含有するモノマーと酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、デカン酸、ドデカン酸等カルボン酸類との反応生成物等を挙げることができる。

【0015】前記特定溶解パラメータの有機高分子化合物を、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体から選択する場合には、少なくともアクリル酸およびメタクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルからなる群から選ばれる1以上の化合物を構成要素とし、その他の単量体と重合した共重合体を選択するか、または、少なくともアクリル酸およびメタクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルからなる群から選ばれる1以上の化合物を構成要素とすると共に、スチレンをも構成要素として含有する共重合体を選択するのが性能上も好ましく、特に後者の共重合体が最も好ましい。

【0016】本発明においてアニオン性基含有有機高分子化合物の溶解パラメータは、各構成モノマーのホモポリマーの溶解パラメータをその重量分率に応じて合計した数値であり、構成モノマーに対し加成性があるとして算出した計算値である。

【0017】各構成モノマーのホモポリマーのS_p値は、ワイリー&サンズ"ポリマーハンドブック"に記載されている通りであるが、例えば幾つかを例示すると以下の通りである。

【0018】

メタクリル酸n-ブチル	8. 25
アクリル酸n-ブチル	8. 63
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	9. 90
スチレン	9. 35
メタクリル酸	13. 11
アクリル酸	12. 89
メタクリル酸2, 3-エポキシプロピル	8. 30

【0019】本発明で用いる有機高分子化合物のS_p値は、より具体的に説明するならば、各構成モノマーの前記ホモポリマーのS_p値から、 $S_p = 8.25 \times X_1 + 8.63 \times X_2 + \dots$ で計算することが出来る。

【0020】類似化学構造のモノマーは、ホモポリマーにした時、近似するS_p値を持っていますから、共重合した場合の共重合体S_p値9～10を実現する手段は、各構成モノマーの化学構造とその共重合割合を変化させることで達成可能である。一つの手法として、例えば、メタクリル酸メチルやマレイン酸を使うという方法が挙げられる。

【0021】かかるアニオン性基含有有機高分子化合物は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の従来より公知の種々の反応方法によって合成することができる。

6

【0022】本発明に用いられるアニオン性基含有有機高分子化合物の重量平均分子量は2,000～100,000の範囲にあることが好ましく、5,000～50,000の範囲にあることが特に好ましい。重量平均分子量が小さすぎると水性顔料分散体自体の分散安定性が低下し、大きすぎると分散体の粘度が高くなるだけでなく、分散性が低下する傾向が認められる。また重量平均分子量が小さすぎたり大きすぎる場合には、例えばインクジェットプリンタ用インクに適用した場合に、印字特性に関して悪影響を及ぼし、長期間安定した印字を行わせることが困難になる。

【0023】また本発明に用いられるアニオン性基含有有機高分子化合物の酸価およびガラス転移点はそれぞれ30～220mg KOH/gおよび-20～60℃の範囲にあることが好ましい。酸価が低すぎる場合には水性顔料分散体の分散性や分散安定性が低下し、またインクジェットプリンタ用インクに適用した場合の印字安定性が悪くなる。酸価が高すぎる場合には、インクジェットプリンタ用インクに適用した場合に画像の耐水性が低下する。ガラス転移点が高すぎる場合には安定した印字が得にくく、低すぎる場合には耐摩擦性、耐棒積み性等の画像保存性が低下する傾向がある。

【0024】本発明の水性顔料分散体中におけるアニオン性基含有有機高分子化合物は、アニオン性基の少なくとも一部が塩基性物質によってイオン化された形態をとっていることが分散性、分散安定性の発現のうえで好ましい。アニオン性基のうちイオン化された基の最適割合は、用いるアニオン性基含有有機高分子化合物の組成、分子量、酸価等により変化するため一意的に限定されるものではないが、所望の分散性、分散安定性が発現される範囲であればよく、通常30～100%、特に70～100%の範囲に設定されることが好ましい。このイオン化された基の割合はアニオン性基と塩基性物質のモル比を意味しているのではなく、解離平衡を考慮に入れたものである。例えばアニオン性基がカルボキシル基の場合、化学量論的に等量の強塩基性物質を用いても解離平衡によりイオン化された基の割合は100%未満であって、カルボキシラート基とカルボキシル基の混在状態である。

【0025】このように、アニオン性基含有有機高分子化合物の、アニオン性基の少なくとも一部をイオン化するために用いる塩基性物質としては、公知慣用のものが挙げられますが、例えばアンモニア、第一級、第二級もしくは第三級の有機アミン（塩基性含窒素複素環化合物を含む）、水酸化アルカリ金属からなる群から選ばれる化合物が好適には挙げられる。これらの例示した好適な塩基性物質でアニオン性基の少なくとも一部をイオン化することにより、カルボキシラート基の対イオンは、アンモニウムイオン（塩基性含窒素複素環化合物のプロトン化カチオンを含む）、アルカリ金属イオンからなる群から

(5)

7

選ばれるカチオンとなる。

【0026】本発明者らの知見によると、水性系顔料分散における樹脂極性の効果として、疎水的物質である顔料との相互作用は多少疎水的(S_p値が小)の方が好ましく、水中への分散安定化には親水性の方が好ましいと考えられ、この二つのトレードオフの関係にある要因のバランスの結果、S_p値に上記したような最適範囲が現れると考えられる。

【0027】本発明の水性顔料分散体に用いることのできる顔料は特に限定されるものではないが、本発明の特徴である高度の分散性、分散安定性を生かす意味で、一次粒子に小さな、疎水的顔料を用いることが好ましく、例えば各種の有機顔料やカーボンブラックが特に有効に用いられる。

【0028】有機顔料の例としては、C. I. ピグメント レッド122、同 レッド202、同 レッド207、同 レッド209、同 バイオレット19等のキナクリドン系顔料；C. I. ピグメント オレンジ48、同 オレンジ49等のキナクリドンキノン系顔料；C. I. ピグメント バイオレット23、同 バイオレット37等のジオキサジン系顔料；C. I. ピグメント ブルー15、同 ブルー15:1、同 ブルー15:2、同 ブルー15:3、同 ブルー15:4、同 ブルー15:6、同 ブルー16、同 ブルー68、同 グリーン7、同 グリーン36等のフタロシアニン系顔料；C. I. ピグメント イエロー108等のアントラビリミジン系顔料；C. I. ピグメント オレンジ77、同 レッド168等のアンサンスロン系顔料；C. I. ピグメント ブルー60等のインダンスロン系顔料；C. I. ピグメント イエロー24等のフラバンスロン系顔料；C. I. ピグメント イエロー196、同 レッド177等のアントラキノン系顔料；C. I. ピグメント レッド123、同 レッド149、同 レッド178、同 レッド179、同 レッド190、同 レッド224等のペリレン系顔料；C. I. ピグメント イエロー196、同 オレンジ43等のペリノン系顔料；C. I. ピグメント イエロー138等のキノフタロン系顔料；C. I. ピグメント オレンジ71、同 オレンジ73、同 レッド254、同 レッド255、同 レッド264、同 レッド272等のジケトピロロピロール系顔料、C. I. ピグメント レッド88、同 レッド181、同 ブラウン27等のチオインジゴ系顔料；C. I. ピグメント イエロー139、同 イエロー185、同 オレンジ69、同 レッド260等のイソインドリン系顔料；C. I. ピグメント イエロー109、同 イエロー110、同 イエロー173等のイソインドリノン系顔料；C. I. ピグメント イエロー101、同 イエロー129、同 オレンジ65等のアゾメチン系顔料；C. I. ピグメント イエロー151、同 イエロー154、同 イエロー175、同 イ

(5)

8

エロー180、同 イエロー181、同 オレンジ36、同 レッド175、同 レッド176、同 レッド185等のベンズイミダゾロン系顔料；C. I. ピグメント イエロー1、同 イエロー65、同 イエロー73、同 イエロー74、同 イエロー116、同 レッド3、同 レッド48:1、同 レッド48:2、同 レッド48:3、同 レッド53:1、同 レッド57:1、同 レッド115等のモノアゾ系顔料；C. I. ピグメント イエロー12、同 イエロー13、同 イエロー17、同 イエロー81、同 イエロー83、同 オレンジ13、同 オレンジ16等のジスアゾ系顔料；C. I. ピグメント イエロー93、同 イエロー95、同 イエロー128、同 レッド144、同 レッド166、同 レッド220、同 レッド221等の結合アゾ系顔料などが挙げられる。

【0029】顔料は粉末状、顆粒状あるいは塊状の乾燥顔料でも良く、ウェットケーキやスラリーでも良い。

【0030】本発明の水性顔料分散体における顔料とアニオン性基含有有機高分子化合物の比率は顔料100重量部に対しアニオン性基含有有機高分子化合物25～200重量部程度が好ましい。アニオン性基含有有機高分子化合物の比率が低すぎる場合には水性記録液として用いた場合の耐摩擦性が低下し、逆に高すぎる場合には水系記録液を調整した場合に粘度が高くなる傾向が認められる。

【0031】本発明の水性顔料分散体は、少なくとも顔料、特定溶解パラメータ範囲のアニオン性基含有有機高分子化合物、塩基性物質および水からなる混合物を分散する工程を含むプロセスによって製造することができる。

【0032】本発明の水性顔料分散体の製造プロセスに組み込み得る分散工程以外の工程の例としては、予備分散工程、溶解工程、希釈工程、蒸留工程、遠心分離工程、酸析工程、濾過工程、再分散工程、pH調整工程、充填工程等が挙げられる。

【0033】予備分散工程の例には、溶液状態または溶融状態の樹脂と顔料を混合、分散し、スラリー状、ペースト状もしくはマスターbatchまたはチップと呼ばれる固体状態にする工程等がある。溶解工程の例には、固体状のアニオン性基含有有機高分子化合物を有機溶剤、好ましくは水溶性有機溶剤中、または塩基性物質を含む水性媒体中に溶解させる工程、もしくはアニオン性基含有有機高分子化合物の水溶性有機溶剤溶液を塩基性物質を含む水性媒体中に溶解させる工程等がある。

【0034】本発明では、顔料、アニオン性基含有有機高分子化合物、塩基性物質および水からなる混合物を分散する工程を必須として含ませる。この混合物には水溶性有機溶剤を含めるのが好ましい。より具体的には、少なくとも顔料、アニオン性基含有有機高分子化合物、塩基性物質、水溶性有機溶剤および水からなる混合物を分

(6)

9

散する工程を含ませることが好ましい。

【0035】本発明の水性分散体としては、分散到達レベル、分散所要時間および分散安定性の全ての面で、より優れた特性を發揮させるに当たっては、顔料がアニオン性基含有有機高分子化合物によって被覆された、カプセル化顔料が水性分散体中に分散することが好ましい。この様な状態を形成するため、顔料がアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する液媒体中に分散している状態において、前記の後工程として、溶解状態にあるアニオン性基含有有機高分子化合物を顔料表面に被覆させる工程を組み込むことが好ましい。

【0036】溶解状態にあるアニオン性基含有有機高分子化合物を顔料表面に被覆させる工程としては、アルカリ性水性溶液に溶解しているアニオン性基含有有機高分子化合物を、溶液を酸性化することにより析出させる工程が好ましい。

【0037】蒸留工程の例には、分散工程において有機溶剤を使用した場合にこれを除去する工程、所望の固形分濃度にするため余剰の水を除去する工程等がある。遠心分離工程の例には、水性記録液としての使用適性に悪影響を及ぼす分散体中の粗大粒子を除去する工程等がある。

【0038】酸析工程の例には、分散工程で得られた水性分散体に塩酸、硫酸、酢酸等の酸を加えて酸性化し、アニオン性基含有有機高分子化合物を顔料粒子表面に析出させる工程等がある。この工程により顔料とアニオン性基含有有機高分子化合物との相互作用を高めるできる。濾過工程の例には、遠心分離工程と同様に分散体中の粗大粒子をカートリッジフィルターやメンブランフィルターにより除去する工程、前述した酸析工程後に固形分をフィルターブレス、ヌッチャ式濾過装置、加圧濾過装置等により濾過する工程等がある。再分散工程の例には、酸析工程、濾過工程によって得られた固形分に塩基性物質および必要により水や添加物を加えて再び分散体とする工程がある。それによりアニオン性基含有有機高分子化合物中のイオン化したアニオン性基の対イオンを分散工程で用いたものから変更することができる。

【0039】本製造方法においては、前記特定溶解パラメータ範囲のアニオン性基含有有機高分子化合物を少なくとも1種用いればよいが、前記特定溶解パラメータ範囲で2種以上のアニオン性基含有有機高分子化合物を分割して用いても良く、その場合には最も溶解パラメータの小さなアニオン性基含有有機高分子化合物を最初に用いることが好ましい。

【0040】分散工程においては水溶性有機溶剤を併用することができ、それにより分散工程における液粘度を低下させることができる場合がある。水溶性有機溶媒の例としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、等のケトン類；メタノール、エタノール、2-プロパノール、2-メチル

10

-1-プロパノール、1-ブタノール、2-メトキシエタノール、等のアルコール類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、等のアミド類が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤はアニオン性基含有有機高分子化合物溶液として用いられても良く、別途独立に分散混合物中に加えられても良い。

【0041】分散工程において用いることのできる分散装置として、既に公知の種々の方式による装置が使用でき、特に限定されるものではないが、例えば、スチール、ステンレス、ジルコニア、アルミナ、窒化ケイ素、ガラス等でできた直径0.1～10mm程度の球状分散媒体の運動エネルギーを利用する方式、機械的攪拌による剪断力を利用する方式、高速で供給された被分散物流束の圧力変化、流路変化あるいは衝突に伴って発生する力を利用する方式、等の分散方式を探ることができる。

【0042】上記した通り、本発明において、アニオン性含有有機高分子化合物としては、架橋部分を有するアニオン性含有有機高分子化合物を用いることができる。但し、後述する水性記録液の用途においては、高度な分散安定性が要求される場合が多く、予め架橋を完了させておいて、搬送時、保管時、実使用時（記録時）には架橋反応が起こらないようにしておくのが好ましい。

【0043】本発明においてアニオン性基含有有機高分子化合物が架橋性基を含有する場合、例えば、アクリル酸2,3-エポキシプロピル、アクリル酸2,3-エポキシプロピル、アクリル酸2,3-エポキシシクロヘキシル、メタクリル酸2,3-エポキシプロピル、メタクリル酸2,3-エポキシプロピル、メタクリル酸2,3-エポキシプロピル、メタクリル酸2,3-エポキシシクロヘキシル等のエポキシ基を有する不飽和脂肪酸類の少なくとも1以上からなるモノマーを含んだ共重合体である場合には、水性分散体製造プロセスにおいて、分散工程以降の任意の段階で開環反応させ、架橋させることができる。開環反応温度は80～140℃程度が好ましい。反応温度は低すぎる場合には反応速度が遅く、反応完結に長時間を要するため、顔料粒子同士が融着して凝集体を形成しやすくなる。反応温度が高すぎる場合には、顔料粒子同士の融着や顔料粒子自体の成長が起り、いずれにしても好ましくない。反応温度が分散体の沸点より高くなる場合には加圧反応装置を用いる必要がある。

【0044】本発明の記録液は、少なくとも顔料および溶解パラメータが9.0～10.0であるアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体に、水溶性有機溶剤、水等を混合して調製される。必要に応じて、界面活性剤、水溶性樹脂、防腐剤、粘度調整剤、pH調整剤、キレート化剤等を添加することもできる。

【0045】記録液の調整に用いることのできる水溶性有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、1-

(7)

11

プロパノール、2-ブロパノール、2-メチル-1-ブロパノール、1-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エタノール、2-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]エタノール等のアルコール類；1, 2-エタジオール、1, 2-ブロパンジオール、1, 2-ブタジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 2'-オキシビスエタノール、2, 2'-エチレンジオキシビス(エタノール)、チオジエタノール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の多価アルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルn-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2, 2'-オキシビス(2-メトキシエタン)、2, 2'-エチレンジオキシビス(2-メトキシエタン)、2, 2'-エチレンジオキシビス(2-メトキシエタン)等のエーテル類が挙げられる。記録液中の水溶性有機溶剤の含有割合は、50重量%以下が好ましく、5～40重量%の範囲が特に好ましい。

【0046】本発明の記録液に添加しても良い界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、両性イオン性、非イオン性のいずれの活性剤でも良い。

【0047】アニオン性界面活性剤の例としては、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム、等の脂肪酸塩類；デシル硫酸ナトリウム、デシル硫酸トリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、オクタデシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類；ノニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、デシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のベンゼンスルホン酸塩類；デシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等のナフタレンスルホン酸塩類；スルホコハク酸ジデシルナトリウム、スルホコハク酸ジオクタデシルナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類；ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸トリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、ポリオキシエチレンオクタデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレン硫酸エステル塩類；デシルリン酸カリウム、オクタデシルリン酸ナトリウム等のリン酸エステル塩類等が挙げられる。

【0048】カチオン性界面活性剤の例としては、酢酸

12

オクタデシルアンモニウム、ヤシ油アミン酢酸塩等のアルキルアミン塩類；塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、塩化オクタデシルトリメチルアンモニウム、塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム、塩化ドデシルベンジルジメチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩類が挙げられる。

【0049】両性イオン性活性剤の例としては、ドデシルベタイン、オクタデシルベタイン等のアルキルベタイン類；ドデシルジメチルアミンオキシド等のアミンオキシド類等が挙げられる。

【0050】非イオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクタデシルエーテル、ポリオキシエチレン(9-オクタデセン)エーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノルフルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンフェニルエーテル類；ポリ酸化エチレン、コ-ポリ酸化エチレン酸化プロピレン等のオキシラン重合体類；ソルビタンドデカン酸エステル、ソルビタンヘキサデカン酸エステル、ソルビタンオクタデカン酸エステル、ソルビタン(9-オクタデセン酸)エステル、ソルビタン(9-オクタデセン酸)トリエステル、ポリオキシエチレンソルビタンドデカン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンヘキサデカン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンオクタデカン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンオクタデカン酸トリエステル、ポリオキシエチレンソルビタン(9-オクタデセン酸)エステル、ポリオキシエチレンソルビタン(9-オクタデセン酸)トリエステル等のソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビトール(9-オクタデセン酸)テトラエステル等のソルビトール脂肪酸エステル類；グリセリンオクタデカン酸エステル、グリセリン(9-オクタデセン酸)エステル等のグリセリン脂肪酸エステル類が挙げられる。これらの非イオン性活性剤の中でもHLBが14以上のものが特に好ましい。

【0051】本発明の水性記録液に添加されても良い水溶性樹脂の例としては、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、アラビアゴム、フィッシュグリュー、アルギン酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリ酸化エチレン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0052】水溶性樹脂は、定着性や粘度調節、速乾性を挙げる目的で、必要に応じて使用されるものであり、記録液に使用する場合の記録液中の水溶性樹脂の含有割合は、0～30重量%以下が好ましく、0～20重量%

(8)

13

以下が特に好ましい。

【0053】本発明の水性記録液は、サインペン、マーカー等の文具類や各種プリンタ、プロッタ類のインクとして好適に使用することができ、とりわけ、その優れた分散性、分散安定性を生かしてインクジェット用インクとして好適に使用することができる。

【0054】本発明は以下の通りの具体的な実施形態を包含する。

1. 少なくとも顔料およびアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、該アニオン性基含有有機高分子化合物として溶解パラメータが 9.0～10.0 であるアニオン性基含有有機高分子化合物を用いることを特徴とする水性顔料分散体。

【0055】2. アニオン性基含有有機高分子化合物が、少なくともアクリル酸およびメタクリル酸の炭素数 3～5 のアルキルエステルからなる群から選ばれる 1 以上の化合物を構成要素として含有するアニオン性基含有有機高分子化合物である上記 1 記載の水性顔料分散体。

【0056】3. アニオン性基含有有機高分子化合物が、少なくともアクリル酸およびメタクリル酸の炭素数 3～5 のアルキルエステルからなる群から選ばれる 1 以上の化合物とスチレンとを構成要素として含有するアニオン性基含有有機高分子化合物である上記 1 記載の水性顔料分散体。

【0057】4. 顔料が有機顔料またはカーボンブラックである上記 1～3 記載の水性顔料分散体。

【0058】5. 顔料がアニオン性基含有有機高分子化合物によって被覆されている上記 1～4 記載の水性顔料分散体。

【0059】6. アニオン性基がカルボキシル基およびカルボキシラート基である上記 1～5 記載の水性顔料分散体。

【0060】7. カルボキシラート基の対イオンが、有機アンモニウムイオンおよびアルカリ金属イオンからなる群から選ばれるカチオンである上記 6 記載の水性顔料分散体。

【0061】8. アニオン性基含有有機高分子化合物の重量平均分子量が 5,000～50,000 である上記 1～7 記載の水性顔料分散体。

【0062】9. アニオン性基含有有機高分子化合物の酸価が 30～220 mg KOH/g である上記 1～8 記載の水性顔料分散体。

【0063】10. アニオン性基含有有機高分子化合物のガラス転移点が -20～60°C である上記 1～9 記載の水性顔料分散体。

【0064】11. 顔料とアニオン性基含有有機高分子化合物の比率が、顔料 100 重量部に対してアニオン性基含有有機高分子化合物が 25 部～200 重量部である上記 1～10 記載の水性顔料分散体。

【0065】12. 上記 1～11 記載の水性顔料分散

14

体を含有することを特徴とする水性記録液。

【0066】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例及び比較例において、「部」および「%」は、「重量部」および「重量%」を表わす。

【0067】<合成例 1> (アニオン性基含有有機高分子化合物 A-1 の合成)

攪拌装置、滴下装置、温度センサー、および上部に窒素導入装置を有する環流装置を取り付けた反応容器を有する自動重合反応装置（重合試験機 D S L-2 A S 型、森産業（株）製）の反応容器にメチルエチルケトン 1,000 部を仕込み、攪拌しながら反応容器内を窒素置換した。反応容器内を窒素雰囲気に保ちながら 75°C に昇温させた後、滴下装置よりメタクリル酸 n-ブチル 79.1.5 部、アクリル酸 n-ブチル 21.2 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 80.0 部、メタクリル酸 107.3 部および「パープル O」（有効成分ペルオキシ 2-エチルヘキサン酸 t-ブチル、日本油脂（株）製）20.0 部の混合液を 2 時間かけて滴下した。

【0068】滴下終了後、さらに同温度で 1.5 時間反応を継続させて、溶解パラメータ 8.91、酸価 6.9、ガラス転移温度（計算値）30°C、重量平均分子量 18,200 のアニオン性基含有有機高分子化合物溶液を得た。反応終了後、メチルエチルケトンの一部を減圧留去し、樹脂溶液の不揮発分を 50% に調整した。

【0069】以下の合成例においても溶剤の減圧留去または添加により樹脂溶液の不揮発分を 50% に調整した。

【0070】<合成例 2> (アニオン性基含有有機高分子化合物 A-2 の合成)

モノマー組成をメタクリル酸 n-ブチル 700.1 部、アクリル酸 n-ブチル 42.6 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 150.0 部、メタクリル酸 107.3 部に、「パープル O」20.0 部を 80.0 部に変えたこと以外は合成例 1 と同様にして溶解パラメータ 9.04、酸価 6.8、ガラス転移温度（計算値）30°C、重量平均分子量 20,300 のアニオン性基含有有機高分子化合物溶液を得た。

【0071】<合成例 3> (アニオン性基含有有機高分子化合物 A-3 の合成)

モノマー組成をメタクリル酸 n-ブチル 685.7 部、アクリル酸 n-ブチル 25.3 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 150.0 部、アクリル酸 139.0 部に変えたこと以外は合成例 2 と同様にして溶解パラメータ 9.15、酸価 10.8、ガラス転移温度（計算値）30°C、重量平均分子量 24,700 のアニオン性基含有有機高分子化合物溶液を得た。

【0072】<合成例 4> (アニオン性基含有有機高分子化合物 A-4 の合成)

(9)

15

モノマー組成をメタクリル酸n-ブチル377.7部、アクリル酸n-ブチル165.0部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル150.0部、メタクリル酸107.0部、スチレン200.0部に変えたこと以外は合成例2と同様にして溶解パラメータ9.30、酸価70、ガラス転移温度(計算値)30℃、重量平均分子量23,800のアニオン性基含有有機高分子化合物溶液を得た。

【0073】<合成例5>(アニオン性基含有有機高分子化合物A-5の合成)

モノマー組成をメタクリル酸n-ブチル450.4部、アクリル酸n-ブチル127.6部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル75.0部、アクリル酸167.0部、スチレン180.0部に変えたこと以外は合成例2と同様にして溶解パラメータ9.39、酸価130、ガラス転移温度(計算値)30℃、重量平均分子量27,300のアニオン性基含有有機高分子化合物溶液を得た。

【0074】<合成例6>(アニオン性基含有有機高分子化合物A-6の合成)

モノマー組成をメタクリル酸n-ブチル535.1部、アクリル酸n-ブチル10.6部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル75.0部、メタクリル酸199.3部、スチレン180.0部に変えたこと以外は合成例2と同様にして溶解パラメータ9.53、酸価130、ガラス転移温度(計算値)53℃、重量平均分子量23,300のアニオン性基含有有機高分子化合物溶液を得た。

【0075】<合成例7>(アニオン性基含有有機高分子化合物A-7の合成)

モノマー組成をメタクリル酸n-ブチル337.6部、アクリル酸n-ブチル208.1部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル75.0部、メタクリル酸199.3部、スチレン180.0部に変えたこと以外は合成例2と同様にして溶解パラメータ9.61、酸価130、ガラス転移温度(計算値)30℃、重量平均分子量24,900のアニオン性基含有有機高分子化合物溶液を得た。

【0076】<合成例8>(アニオン性基含有有機高分子化合物A-8の合成)

モノマー組成をメタクリル酸n-ブチル405.2部、アクリル酸n-ブチル45.5部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル150.0部、メタクリル酸199.3部、スチレン200.0部に変えたこと以外は合成例2と同様にして溶解パラメータ9.70、酸価130、ガラス転移温度(計算値)53℃、重量平均分子量20,000のアニオン性基含有有機高分子化合物溶液を得た。

【0077】<合成例9>(アニオン性基含有有機高分子化合物A-9の合成)

16

モノマー組成をメタクリル酸n-ブチル335.1部、アクリル酸n-ブチル357.6部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル150.0部、メタクリル酸107.3部、メタクリル酸2,3-エボキシプロピル50.0部に変えたこと以外は合成例2と同様にして溶解パラメータ9.16、酸価70、ガラス転移温度(計算値)0℃、重量平均分子量42,300のアニオン性基含有有機高分子化合物溶液を得た。

【0078】<合成例10>(アニオン性基含有有機高分子化合物A-10の合成)

モノマー組成をメタクリル酸n-ブチル6.5部、アクリル酸n-ブチル186.6部、メタクリル酸306.9部、スチレン500.0部に変えたこと以外は合成例2と同様にして溶解パラメータ10.37、酸価70、ガラス転移温度(計算値)68℃、重量平均分子量19,600のアニオン性基含有有機高分子化合物溶液を得た。

【0079】<実施例1-A>冷却用ジャケットを備えた混合槽に、合成例2で得たアニオン性基含有有機高分子化合物A-2溶液1,000部、20%水酸化ナトリウム水溶液210部、水2800部、ファストゲンブルーTGR(C.I.ピグメントブルー15:3、大日本インキ化学工業(株)製)1,000部、を仕込み、攪拌、混合した。混合液を直径0.3mmのジルコニアビーズを充填した分散装置(SCミルSC100/32型、三井鉱山(株)製)に通し、循環方式により2時間分散した。分散装置の回転数は2700回転/分とし、冷却用ジャケットには冷水を通して分散液温度が40℃以下に保たれるようにした。

【0080】分散終了後、混合槽より分散原液を抜き取り、次いで水10,000部で混合槽および分散装置流路を洗浄し、分散原液と合わせて希釈分散液を得た。ガラス製蒸留装置に希釈分散液を入れ、メチルエチルケトンの全量と水の一部を留去し、濃縮分散液を得た。

【0081】室温まで放冷後、濃縮分散液に攪拌しながら10%塩酸を滴下してpH3.5に調整したのち、固形分をヌッチャ式濾過装置で濾過、水洗した。ケーキを容器に採り、20%水酸化カリウム水溶液305部と水200部を加え、分散攪拌機(TKホモディスペ20型、特殊機化工業(株)製)にて再分散した。遠心分離器(50A-I型、(株)佐久間製作所)にて粗大粒子を除去したのち、不揮発分を調整して不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0082】<実施例1-B~D>顔料としてファストゲンスパー・マゼンタRTS(C.I.ピグメントレッド122、大日本インキ化学工業(株)製)、シムラーファストイエロー4192(C.I.ピグメントイエロー154、大日本インキ化学工業(株)製)、およびモナーク880(カーボンブラック、キャボット社製)を用いたこと以外は実施例1-Aと同様にして、不揮発

(10)

17

分20%の水性顔料分散体を得た。

【0083】<実施例2-A～D>アニオン性基含有有機高分子化合物として、合成例3で得たアニオン性基含有有機高分子化合物A-3を用い、分散時に使用する20%水酸化ナトリウム水溶液210部を330部に、また再分散時に使用する20%水酸化カリウム水溶液305部を485部に変えたこと以外は実施例1-A～Dと同様にして不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0084】<実施例3-A～D>アニオン性基含有有機高分子化合物として、合成例4で得たアニオン性基含有有機高分子化合物A-4を用い、分散時に使用する20%水酸化ナトリウム水溶液210部を230部に、また再分散時に使用する20%水酸化カリウム水溶液305部を315部に変えたこと以外は実施例1-A～Dと同様にして不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0085】<実施例4-A～D>アニオン性基含有有機高分子化合物として、合成例5で得たアニオン性基含有有機高分子化合物A-5を用い、分散時に使用する20%水酸化ナトリウム水溶液210部を400部に、また再分散時に使用する20%水酸化カリウム水溶液305部を585部に変えたこと以外は実施例1-A～Dと同様にして不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0086】<実施例5-A～D>アニオン性基含有有機高分子化合物として、合成例6で得たアニオン性基含有有機高分子化合物A-6を用い、分散時に使用する20%水酸化ナトリウム水溶液210部を400部に、また再分散時に使用する20%水酸化カリウム水溶液305部を585部に変えたこと以外は実施例1-A～Dと同様にして不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0087】<実施例6-A～D>アニオン性基含有有機高分子化合物として、合成例7で得たアニオン性基含有有機高分子化合物A-7を用い、分散時に使用する20%水酸化ナトリウム水溶液210部を400部に、また再分散時に使用する20%水酸化カリウム水溶液305部を585部に変えたこと以外は実施例1-A～Dと同様にして不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0088】<実施例7-A～D>アニオン性基含有有機高分子化合物として、合成例8で得たアニオン性基含有有機高分子化合物A-8を用い、分散時に使用する20%水酸化ナトリウム水溶液210部を400部に、また再分散時に使用する20%水酸化カリウム水溶液305部を585部に変えたこと以外は実施例1-A～Dと同様にして不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0089】<実施例8-A>冷却用ジャケットを備えた混合槽に、合成例9で得たアニオン性基含有有機高分子化合物A-9溶液1,000部、20%水酸化ナトリウム水溶液215部、水2800部、ファストゲンブルーTGR (C. I. ピグメントブルー15:3、大日本インキ化学工業(株)製) 1,000部を仕込み、攪拌、混合した。混合液を分散装置(SCミル SC100/32型、三井鉱山(株)製)に通し、循環方式により2時間分散した。分散装置の回転数は2700回転/分とし、冷却用ジャケットには冷水を通して分散液温度が40℃以下に保たれるようにした。

(10)

18

0/32型、三井鉱山(株)製)に通し、循環方式により2時間分散した。分散装置の回転数は2700回転/分とし、冷却用ジャケットには冷水を通して分散液温度が40℃以下に保たれるようにした。

【0090】分散終了後、混合槽より分散原液を抜き取り、次いで水10,000部で混合槽および分散装置流路を洗净し、分散原液と合わせて希釈分散液を得た。

【0091】加圧反応装置に希釈分散液を入れ、容器を密閉後、攪拌しながら140℃に2時間加熱し、架橋反応を行わせた。

【0092】ガラス製蒸留装置に架橋反応を行わせた希釈分散液を入れ、エチルエチルケトンの全量および水の一部を留去し、不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0093】<実施例8-B～D>顔料としてファストゲンスーパー・マゼンタRTS (C. I. ピグメントレッド122、大日本インキ化学工業(株)製)、シムラーファストイエロー4192 (C. I. ピグメントイエロー154、大日本インキ化学工業(株)製)、およびモナーク880 (カーボンブラック、キャボット社製)を用いたこと以外は実施例8-Aと同様にして、不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0094】<実施例9>冷却用ジャケットを備えた混合槽に、合成例2で得たアニオン性基含有有機高分子化合物A-2溶液1,000部、20%水酸化ナトリウム水溶液210部、水2800部、ファストゲンブルーTGR (C. I. ピグメントブルー15:3、大日本インキ化学(株)製) 1,000部を仕込み、攪拌、混合した。混合液を直径0.3mmのジルコニアビーズを充填した分散装置(SCミル SC100/32型、三井鉱山(株)製)に通し、循環方式により2時間分散した。分散装置の回転数は2700回転/分とし、冷却用ジャケットには冷水を通して分散液温度が40℃以下に保たれるようにした。

【0095】分散終了後、混合槽より分散原液を抜き取り、次いで水10,000部で混合槽および分散装置流路を洗净し、分散原液と合わせて希釈分散液を得た。

【0096】ガラス製蒸留装置に希釈分散液を入れ、メチルエチルケトンの全量と水の一部を留去した。室温まで放冷後、遠心分離器(50A-I型、(株)佐久間製作所)にて粗大粒子を除去し、不揮発分を調整して不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0097】<実施例9-B～D>顔料としてファストゲンスーパー・マゼンタRTS (C. I. ピグメントレッド122、大日本インキ化学工業(株)製)、シムラーファストイエロー4192 (C. I. ピグメントイエロー154、大日本インキ化学工業(株)製)、およびモナーク880 (カーボンブラック、キャボット社製)を用いたこと以外は実施例9-Aと同様にして、不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

(11)

19

【0098】<比較例1-A～D>アニオン性基含有有機高分子化合物として、合成例1で得たアニオン性基含有有機高分子化合物A-1溶液1,000部を用いたこと以外は実施例1-A～Dと同様にして不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0099】<比較例2-A～D>アニオン性基含有有機高分子化合物として、合成例10で得たアニオン性基含有有機高分子化合物A-10溶液1,000部を用いたこと以外は実施例1-A～Dと同様にして不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0100】<実施例10>（サーマル方式インクジェットプリンタ用水性記録液の適性評価）

実施例1～9および比較例1～2で得られた水性顔料分散体を用い、特開平6-122846公報記載の実施例2を参考にしてサーマル方式インクジェットプリンタ用インクを調整した。インク組成を以下に示す。

【0101】

水性顔料分散体

25部

(11)
20

*グリセリン 8部
エチレングリコール 5部
エタノール 5部
エマルゲン120（花王（株）製） 0.05部
水 57部

【0102】このようにして調製したインクについて平均粒径を測定した。平均粒径はレーザードップラ式粒度分析計マイクロトラック（UPA150型、リーズ＆ノースロップ社製）で測定したメディアン径をもって平均粒径とした。

【0103】マゼンタ色インクについて安定性評価として、70°C、5日の貯蔵試験を行い、平均粒径の変化を調べた。また、シアン色インクについてサーマル方式のインクジェットプリンタ（BJC-600J型、キヤノン（株）製）にて100枚の連続印字を行い、印字性能を評価した。結果を表に示す。

【0104】

【表1】表

顔料分散体	平均粒径 [nm]				安定性	印字性
	-A (TGR)	-B (RTS)	-C (4192)	-D (880)		
実施例1-	160	150	130	109	△	○
実施例2-	134	128	120	117	△	○
実施例3-	129	132	118	113	○	○
実施例4-	116	141	118	118	○	○
実施例5-	124	133	124	112	○	○
実施例6-	125	147	141	95	○	○
実施例7-	125	131	135	108	○	○
実施例8-	131	157	130	102	○	○
実施例9-	138	132	126	109	△	○
比較例1	160	154	194	134	×	×
比較例2	215	352	439	187	×	×

【0105】

<注> 安定性

○：平均粒径の変化5%未満

△：〃 5%以上20%未満

(12)

21

22

- 印字性 × : " 20%以上
 ○ : 50枚以上印字可能
 △ : 10枚以上50枚未満でかすれ等が発生
 × : 10枚未満でかすれ等が発生

【0106】表中のTGR、RTS、4192および80は、それぞれ順に、前出のファストグンブルーTGR、ファストグンスーパー・マゼンタRTS、シムラーフ・アストイエロー4192およびモナーク880を意味する。

【0107】上の表から次のことがわかる。

- ・黄色顔料又は黒色顔料を用いた場合、溶解パラメーター範囲外の樹脂は、範囲内の樹脂よりも初期粒径が大きなマイクロカプセルを与える（実施例1と比較例1及び比較例2）。
- ・赤色顔料を用いた場合、溶解パラメーター範囲内の樹脂は、範囲外の樹脂よりも粒径変化の小さい安定性に優れたマイクロカプセルを与える（実施例1と比較例1及び比較例2）。
- ・赤色顔料又は青色顔料を用いた場合、酸析したほうが、酸析しないより初期粒径が小さなマイクロカプセルを与える（実施例1と実施例9）。
- ・青色顔料を用いた場合、架橋したほうが架橋しないより、初期粒径が小さなマイクロカプセルを与える（実施

例1と実施例8）。

・赤色顔料を用いた場合、共単量体としてスチレンを含ませないより、含ませるほうが初期粒径が小さなマイクロカプセルを与える（実施例1と実施例2）。

・赤色顔料を用いた場合、スチレンを含ませないより、含ませるほうが粒径変化の小さい安定性に優れたマイクロカプセルを与える（実施例1と実施例2）。

【0108】

【発明の効果】本発明の水性顔料分散体は、溶解パラメータが特定範囲のアニオン性基含有有機高分子化合物を用いるようにしたので、その範囲外の溶解パラメータのアニオン性基含有有機高分子化合物を用いた場合より、より初期粒径の小さい、または粒径の経時変化のより小さい水性顔料分散体とすることが出来、分散性および分散安定性に優れたものとすることができます。その結果、インクジェットプリンタ用インク等の記録液に使用した場合に、貯蔵安定性や演色性、透明性に優れた記録液を与え、鮮明な画像を形成することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F070 AA18 AA27 AA29 AA32 AA37
 AB21 AC04 AC31 AE04 CA02
 CB01
 4J037 AA02 AA30 CC13 CC16 CC30
 DD23 DD24 EE03 EE28 EE43
 FF06 FF07 FF15 FF22 FF25
 4J039 AD03 AD09 AD10 AD13 AD14
 AD23 BE01 CA06 EA35 EA38
 EA44 GA24 GA26